

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

05

(11)Publication number : 09-248883

(43)Date of publication of application : 22.09.1997

(51)Int.Cl.

B32B 27/18  
A01N 59/06  
A01N 59/16  
A01N 59/20  
B32B 27/32  
C08J 7/04  
// B29C 47/06  
C08K 3/10  
C08L 23/12  
B29K 23:00  
B29L 9:00

(21)Application number : 08-057684

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.03.1996

(72)Inventor : NAGAI ITSUO  
TANAKA SHIGERU  
ASAKURA MASAYOSHI

## (54) ANTIBACTERIAL POLYPROPYLENE FILM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently demonstrate the antibacterial effect and manufacture a polypropylene film of superior transparency for controlling the separation of an antibacterial agent by laminating a layer composed mainly of polypropylene containing a specified amount of an inorganic antibacterial agent on at least one surface layer of a base layer.

**SOLUTION:** This polypropylene film is constituted of layer A/layer B or layer B/layer A/layer B, and the layer A as a base is composed of polypropylene resin, while the layer B as a surface layer is formed by a resin composed mainly of polypropylene to which an inorganic antibacterial agent is added. The film is preferably successive biaxially oriented or simultaneous biaxially oriented. The inorganic antibacterial agent is prepared by carrying a metal complex such as silver as its representative or the like, or zeolite or porous silica, and the antibacterial effect is demonstrated by ionized and oozed metallic ions. The layer B composed mainly of polypropylene containing the inorganic antibacterial agent of 0.5-10wt.% is laminated at least on one surface layer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-248883

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup>           | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|------|--------|---------------|--------|
| B 3 2 B 27/18                       |      |        | B 3 2 B 27/18 | F      |
| A 0 1 N 59/06                       |      |        | A 0 1 N 59/06 | Z      |
| 59/16                               |      |        | 59/16         | A      |
|                                     |      |        |               | Z      |
| 59/20                               |      |        | 59/20         | Z      |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く |      |        |               |        |

(21) 出願番号 特願平8-57684

(22) 出願日 平成8年(1996)3月14日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 永井 逸夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田中 茂

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 朝倉 正芳

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 抗菌性ポリプロピレンフィルム

(57) 【要約】

【解決手段】 基材層 (A層) の少なくとも一方の表層に、0.5~10重量%の無機抗菌剤が含有された主としてポリプロピレンからなる層 (B層) が積層された抗菌性ポリプロピレンフィルム。

【効果】 本発明による抗菌性ポリプロピレンフィルムにより、高価な無機抗菌剤を効率よく利用して抗菌効果を発現させ、透明性に優れ、抗菌剤の脱離を抑えたポリプロピレンフィルムを提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材層（A層）の少なくとも一方の表層に、0.5～10重量%の無機抗菌剤が含有された主としてポリプロピレンからなる層（B層）が積層された抗菌性ポリプロピレンフィルム。

【請求項2】 無機抗菌剤の平均粒径D（ $\mu\text{m}$ ）に対し、B層の厚みL（ $\mu\text{m}$ ）の関係が、 $0.2 < D/L < 2$ であることを特徴とする請求項1に記載の抗菌性ポリプロピレンフィルム。

【請求項3】 B層表面のぬれ張力が35～50mN/mであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の抗菌性ポリプロピレンフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、菌の繁殖を抑制する、あるいは菌を死滅させる抗菌効果を有するポリプロピレンフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリプロピレンフィルムは、優れた透明性、防湿性を活かし工業材料、包装材料に広く用いられている。

【0003】ところで近年、健康ブームを背景に衛生指向が進行し、製品表面での菌の繁殖を抑える効果を有する抗菌製品が広く消費者に受け入れられつつある。これら抗菌製品は主として高分子樹脂成型品に抗菌効果を有する薬剤、いわゆる抗菌剤を練り込んだ物であった。すなわち抗菌剤を一定量添加した高分子樹脂を加熱溶解して、成型品とするものであった。抗菌効果はごく表層の抗菌剤によって発現するため、この方法による抗菌製品の内部の抗菌剤は全く抗菌効果に寄与せず、無駄となっていた。この成型品全体に無機抗菌剤を練り込む方式ではフィルムに適用し、抗菌効果を発現させる量を添加した場合に、フィルムの透明性を大きく損なう懸念があった。

【0004】また、抗菌剤を含有する塗剤を高分子樹脂成型品表面に塗布乾燥し、抗菌剤を成型品表面に固着させる方法も採られるが、この方法によれば抗菌剤が成型品表面から脱離しやすいという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる従来技術の欠点を解消した、高価な抗菌剤を効率よく利用して抗菌効果を発現させ、透明性に優れ、抗菌剤の脱離を抑えたポリプロピレンフィルムを提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、基材層（A層）の少なくとも一方の表層に、0.5～10重量%の無機抗菌剤が含有された主としてポリプロピレンからなる層（B層）が積層された抗菌性ポリプロピレンフィルムにより達成される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明におけるポリプロピレンフィルムとは、A層/B層あるいはB層/A層/B層の構成であり、基材としてのA層がポリプロピレン樹脂からなり、表層のB層が無機抗菌剤が添加された主としてポリプロピレンからなる樹脂で形成される。未延伸、一軸延伸、逐次二軸延伸あるいは同時二軸延伸いずれの延伸形態のものでもよいが、機械的強度、熱に対する安定性の点から逐次二軸延伸あるいは同時二軸延伸されたものが好ましい。

【0008】本発明における好適なポリプロピレンフィルムの厚みは特に限定されないが、使用目的により5～50 $\mu\text{m}$ の範囲で選択されるのが一般的である。

【0009】本発明において、B層を構成する主としてポリプロピレンからなる樹脂は、ポリプロピレン単独でもよく、エチレンやブテンなどの共重合成分を含んでも良い。

【0010】本発明におけるA層、B層を構成する樹脂には、公知の添加剤である結晶核剤、酸化防止剤、熱安定剤、易滑剤、アンチブロッキング剤、静電防止剤などが添加されてもよい。

【0011】本発明における無機抗菌剤とは銀を代表とする金属の錯体などをゼオライトや多孔質のシリカなどに担持させたものであり、イオン化し滲出した金属イオンで抗菌効果が発現するものである。また銅やマグネシウムや亜鉛などの酸化物を主成分とした抗菌剤も知られており、これら抗菌剤はいずれのものも本発明に用いられてよい。

【0012】本発明において、少なくとも一方の表層に、0.5～10重量%の無機抗菌剤が含有された主としてポリプロピレンからなるB層が積層されることが必要である。無機抗菌剤の添加量が0.5重量%未満では抗菌効果が小さくなる。10重量%を超えて添加しても抗菌効果はもはや向上せず、高価な抗菌剤が無駄になるばかりでなく、無機抗菌剤やその周辺に形成された空孔によりフィルムの透明性が悪くなる。より好ましくは1～7重量%の無機抗菌剤の添加量である。

【0013】本発明における、無機抗菌剤の平均粒径D（ $\mu\text{m}$ ）に対し、B層の厚みL（ $\mu\text{m}$ ）の関係が、 $0.2 < D/L < 2$

であることが好ましい。D/Lが0.2以下では添加した大半の無機抗菌剤が表層から深く埋没し、抗菌効果が発現し難くなる。2以上では本発明のフィルムを製袋やラミネート加工する際に、金属ロールとの摩擦、あるいはフィルム同士の摩擦により、フィルム表面に傷が入り易く、また添加した無機抗菌剤が脱落し、フィルムの透明性が損なわれるという問題がある。さらにそれによって、安定して長期に抗菌効果が得られ難くなる。

【0014】本発明における抗菌剤の粒径は0.3～10 $\mu\text{m}$ が好ましい。0.3 $\mu\text{m}$ 未満では樹脂に添加する

際に凝集しやすく、均一な分散が得られにくい。10 $\mu$ mを超えるとフィルムに成型する際のフィルターや口金に詰まりやすい問題が生じる。

【0015】本発明における無機抗菌剤を添加した主としてポリプロピレンからなる層のぬれ張力は35~50 mN/mが好ましい。35 mN/m未満では抗菌効果が小さくなる場合があり、50 mN/mを超えると面の粘着性が昂進するために滑り性が悪くなりフィルムの巻姿が悪くなる場合がある。ぬれ張力を上記範囲とするには、一般に大気中でのコロナ放電処理や、窒素や炭酸ガス中あるいはこれらの混合ガス中でのコロナ放電処理を行うことで実現できる。また低圧気体中でのグロー放電処理や、大気圧下の希ガス中での放電処理なども適用できる。ぬれ張力が大きくなることで抗菌効果が増大する原因は定かではないが、表面が親水化することで表面近くに存在する無機抗菌剤からの金属イオンの溶出が容易になることが考えられる。

【0016】以下に本発明の抗菌性ポリプロピレンフィルムの製造方法を説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0017】A層樹脂としてポリプロピレン樹脂を、B層樹脂として無機抗菌剤を0.5~10重量%添加したポリプロピレン樹脂を用い、それぞれ加熱押出機に供給し、230~290℃の温度で加熱溶融させて目的とする厚みとなるように押し出し量を調整しながら口金中で合流させ、スリット状口金から押し出し30~80℃に保たれたキャスティングドラム上に巻き付けて冷却固化させ、未延伸フィルムを得る。この未延伸フィルムを以下の方法で二軸延伸し二軸配向させる。まず、未延伸フィルムを115~145℃の温度に加熱し、長手方向に4~7倍に延伸した後、冷却し次いでテンター式延伸機に導き、140~170℃の温度に加熱し幅方向に7~11倍に延伸した後、155~170℃の温度で弛緩熱処理し冷却する。

【0018】

【特性値の測定方法】本発明の特性値は以下の方法で測定する。

【0019】(1) 抗菌剤粒径および積層厚み  
フィルム断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で下記の条件を用い写真撮影し、抗菌剤粒径および積層厚みを測定する。

【0020】

装 置：日本電子製JEM-1200EX

観測倍率：10000倍

加速電子：100kV

切片厚さ：100nm

【0021】(2) ぬれ張力

JIS-K-6768の方法で測定した。

【0022】(3) 抗菌性評価

5cm角のサンプルを切り出し、その上に105個の菌

を含む菌液を滴下し、乾燥防止のため同じ大きさのポリエチレンフィルムを乗せ37℃で24時間恒温槽で保管した。その後フィルム間の菌液を100mlの生理食塩水で希釈し、その内の0.1mlを寒天培地に展開し、6時間培養し発生したコロニーの数を数えた。

【0023】(4) フィルムの透明性

フィルムのヘイズの変化を測定し、次の基準で判定した。

【0024】(判定基準)

○：1.5%未満

△：1.5~2.5%

×：2.5%を超える

(5) B層の耐スクラッチ性

大英化学精器社製の学振型染色物摩擦堅牢度試験器“ラッピングテスター”にフィルムを張り付けて、荷重200gをかけ、B層面同士で20回摩擦した後、フィルムのヘイズの変化を測定し、次の基準で判定した。

【0025】(判定基準)

◎：ヘイズの変化が0.7%以下

○：ヘイズの変化が0.8~1.5%

△：ヘイズの変化が1.6~2.4%

×：ヘイズの変化が2.5%以上

【0026】

【実施例】本発明を実施例により説明する。

【0027】実施例1

A層樹脂およびB層樹脂としてポリプロピレン単独重合体(三井東圧化学(株)製JS-500T)を準備し、B層樹脂に海水化学研究所(株)製抗菌剤SEABIO(AMZO-4)の3 $\mu$ m粒径のものを5重量%混練した。これら樹脂を別々の押出機を用い280℃の温度で溶融押し出しし、汙過フィルターを経た後、合流させ、スリット状口金から押し出して、40℃の温度に加熱した金属ドラムに巻き付けてシート状に成型した。このシートを135℃の温度に加熱し長手方向に5倍に延伸し冷却した後、160℃の温度に加熱し幅方向に10倍に延伸後、165℃で熱処理し幅方向に5%弛緩させ、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。フィルム厚みはA層が14 $\mu$ m、B層が3 $\mu$ mとなるように押し出し量を調整し、TEM観察で設計どおりの膜厚となっていることを確認した。

【0028】上記ポリプロピレンフィルムの抗菌効果を確認したところ、コロニーの発生数は15個であり抗菌効果が認められた、耐スクラッチ性も良好であった。

【0029】実施例2、3

実施例1と同様の方法で、B層に添加する抗菌剤を2、8重量%とした。

【0030】比較例1、2、3

実施例1と同様の方法で、B層に添加する抗菌剤を0、0.2、1.5重量%とした。1.5重量%のものでは3個と抗菌効果は十分であったが、フィルムが白っぽくなり

透明性が悪化したものとなった。

【0031】実施例4、5、6

実施例1と同様の方法で、抗菌剤の粒径とB層積層厚みを変えD/Lを3、0.5、0.17としたものをそれぞれ実施例4、実施例5、実施例6とした。実施例4では耐スクラッチ性がやや劣り、実施例5の場合には抗菌性および耐スクラッチ性ともに良好であり、実施例6では抗菌効果がやや不十分であった。

【0032】実施例7、8、9

実施例1と同様にして作成したフィルムを大気圧下でコロナ放電処理を行ない、ぬれ張力を38mN/m、45mN/m、52mN/mとしたものをそれぞれ実施例7、8、9とした。実施例9ではフィルムのべたつきにより巻き姿がやや悪くなった。

【0033】これらポリプロピレンフィルムの特性を表1に示した。

【0034】

【表1】

表1

|      | 抗菌剤添加量<br>(重量%) | 抗菌剤粒径D<br>( $\mu\text{m}$ ) | B層厚みL<br>( $\mu\text{m}$ ) | D/L  | ぬれ張力<br>(mN/m) | コロニー数 | 透明性                  | 耐スクラッチ性 |
|------|-----------------|-----------------------------|----------------------------|------|----------------|-------|----------------------|---------|
| 実施例1 | 5               | 3                           | 3                          | 1    | 32             | 15    | ○                    | ◎       |
| 実施例2 | 2               | 3                           | 3                          | 1    | 32             | 23    | ○                    | ◎       |
| 実施例3 | 8               | 3                           | 3                          | 1    | 32             | 8     | $\Delta\sim\bigcirc$ | ○       |
| 比較例1 | 0               | —                           | 3                          | —    | 32             | 96    | ○                    | ◎       |
| 比較例2 | 0.2             | 3                           | 3                          | 1    | 32             | 82    | ○                    | ◎       |
| 比較例3 | 15              | 3                           | 3                          | 1    | 32             | 3     | ×                    | ×       |
| 実施例4 | 5               | 3                           | 1                          | 3    | 32             | 13    | ○                    | ○       |
| 実施例5 | 5               | 1                           | 2                          | 0.5  | 32             | 17    | ○                    | ◎       |
| 実施例6 | 5               | 0.5                         | 3                          | 0.17 | 32             | 35    | ○                    | ◎       |
| 実施例7 | 5               | 3                           | 3                          | 1    | 38             | 11    | ○                    | ◎       |
| 実施例8 | 5               | 3                           | 3                          | 1    | 45             | 7     | ○                    | ◎       |
| 実施例9 | 5               | 3                           | 3                          | 1    | 52             | 5     | ○                    | ○       |

本発明のポリプロピレンフィルムは、もし抗菌効果が全くないとすれば計算上コロニー数が100個となるところ、35個以下となり抗菌効果が認められた。

【0035】

【発明の効果】本発明による抗菌性ポリプロピレンフィルムにより、高価な無機抗菌剤を効率よく利用して抗菌効果を発現させ、透明性に優れ、抗菌剤の脱離を抑えたポリプロピレンフィルムを提供することができる。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 片内整理番号 | FI         | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|------------|--------|
| B32B 27/32               |      |        | B32B 27/32 | E      |
| C08J 7/04                | CES  |        | C08J 7/04  | CESZ   |
| // B29C 47/06            |      |        | B29C 47/06 |        |
| C08K 3/10                | KEA  |        | C08K 3/10  | KEA    |
| C08L 23/12               |      |        | C08L 23/12 |        |
| B29K 23:00               |      |        |            |        |
| B29L 9:00                |      |        |            |        |